

**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen
verschiedener Kohlenoxidkomplexe des Rheniums
mit flüssigem Ammoniak, aliphatischen Aminen
und Alkalicyanid**

von
Peter Klaus Päßler
aus
Stollberg/Sachsen

1960

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Zur Kenntnis der Reaktionsweisen
verschiedener Kohlenoxidkomplexe des Rheniums
mit flüssigem Ammoniak, aliphatischen Aminen
und Alkalicyanid**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Peter Klaus Päßler

aus

Stollberg/Sachsen

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 1968

Dekan: Professor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Behrens
2. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

In Dankbarkeit

meiner Frau und meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

An dieser Stelle sei mir gestattet, meinem hochverehrten
Lehrer, Herrn Professor Dr. Helmut B e h r e n s, für
die Überlassung des Themas meiner Arbeit und deren groß-
zügige Förderung, sowie für das mir stets entgegenge-
brachte Wohlwollen und Vertrauen meinen größten Dank
auszusprechen.

Herrn Privat-Dozent Dr. E. Lindner danke ich besonders
herzlich für die Diskussion der IR-Spektren.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

ALLGEMEINER TEIL

Seite

A. <u>Reaktionsweisen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen.....</u>	1
I. Darstellung neuer kationischer Rhenium-Kohlenoxid-Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$).....	3
II. Darstellung NH_3-substituierter Derivate von Chloropentacarbonylrhenium des Typs $\text{Re}(\text{CO})_{5-n}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}$ ($n = 1, 2$).....	11
III. IR-Spektren der verschiedenen Kohlenoxid-Amminrhenium(+I)-Verbindungen.....	13
IV. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyltetracarbonyl-ammin-rhenium.....	17
V. Darstellung und Eigenschaften von N-Methylcarbamoyltetracarbonyl-methylamin-rhenium.....	22
VI. Diskussion der IR-Spektren von Carbamoylverbindungen	24
B. <u>Über neue Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihre NH_3-Derivate.....</u>	28
I. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihrer NH_3-Derivate..	28
II. IR-Spektren der Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihrer NH_3-Derivate.....	34

Allgemeine Vorbemerkungen.....	41
A. Reaktionsweisen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ und <u>$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Tem-</u> <u>peraturen.....</u>	43
I. Darstellung neuer kationischer Rhenium-Kohlenoxid- Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$).....	43
1. Pentacarbonyl-ammin-rhenium(+I)-thiocyanat.....	43
2. Tetracarbonyl-diammin-rhenium(+I)-chlorid.....	44
3. Tricarbonyl-triammin-rhenium(+I)-chlorid aus	
a) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und flüssigem NH_3	44
b) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und NH_4Cl	45
c) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und NH_4Cl	45
d) $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ und flüssigem NH_3	46
4. Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ mit flüssigem NH_3	46
II. Darstellung von Chloro-tricarbonyl-diammin-rhenium	47
III. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl- tetracarbonyl-ammin-rhenium	48
1. Darstellung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	48
2. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ mit NH_4Cl	48
3. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ mit HCl	49
4. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ mit flüssigem NH_3 bei 120°	49
5. Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3	49
IV. Darstellung und Eigenschaften von N-Methylcarbamoyl- tetracarbonyl-methylamin-rhenium.....	50

B. <u>Über neue Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen</u> <u>und ihre NH_3-Derivate.....</u>	51
I. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyano- carbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihrer NH_3 -Derivate.....	51
1. Cyano-tricarbonyl-diammin-rhenium.....	51
2. Kalium-dicyano-tricarbonyl-ammin-rhenat(+I)	52
3. Dikalium-tricyano-tricarbonyl-rhenat(+I)....	53
4. Trikalium-tetracyano-dicarbonyl-rhenat(+I)..	53
C. <u>Zusammenfassung</u>	55

A L L G E M E I N E R T E I L

A. Reaktionsweisen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen.

In einer Reihe von Arbeiten haben Behrens und Mitarbeiter^{1,2,3,4)} das Verhalten ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle und deren Derivate gegenüber flüssigem NH_3 untersucht und dabei drei verschiedene Reaktionswege aufgefunden.

Bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe steht die CO-Substitution durch NH_3 im Vordergrund, wobei der Ersatz der CO-Gruppen durch NH_3 maximal bis zur Tricarbonylstufe $\text{M}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erfolgt. Dagegen findet bei den beiden Carbonylen des Eisens, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sowie beim $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kation jeweils, unter Oxydation eines CO-Moleküls zu Harnstoff, Reduktion zur Carbonylmetallatstufe statt, z.B.:



Diese Reaktionen können den sogenannten "Basenreaktionen" im Aquosystem an die Seite gestellt werden, bei denen anstelle von Harnstoff Carbonat gebildet wird.⁵⁾

1) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).

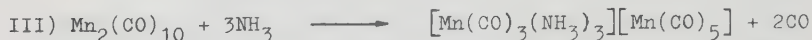
2) H. Behrens und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 320, 30 (1963).

3) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 349, 241 (1967).

4) H. Behrens und H. Wakamatsu, Chem. Ber. 99, 2753 (1966).

5) W. Hieber und F. Leutert, Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 (1932).

Bei den mehrkernigen Carbonylen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ erfolgt in flüssigem NH_3 Valenzdisproportionierung unter Bildung von Hexamin-metall- bzw. gemischten Ammin-carbonyl-metall-Kationen und Carbonyl-metallat-Anionen, z.B.:



Außerdem ist bemerkenswert, daß bei diesen Reaktionen das eliminierte CO gewöhnlich mit der noch nicht vollständig umgesetzten Ausgangs-
verbindung weiterreagiert, z.B. gemäß:



und so mit der Valenzdisproportionierung zusätzlich eine "Basen-
reaktion" abläuft.

In Analogie zu den Umsetzungen des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$, über die früher berichtet wurde,³⁾ wurden die Ver-
suche nunmehr auch auf die entsprechenden Rheniumverbindungen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ⁶⁾, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ⁶⁾ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ^{7,8)} ausgedehnt.

Aus den gefundenen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß sich das
Reaktionsverhalten des $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ grundsätzlich von
demjenigen des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ unterscheidet, während die
Umsetzungen des $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 mit den analogen
Reaktionen des $\text{Mn}(\text{CO})_6 \text{Cl} \cdot \text{HCl}$ unmittelbar verglichen werden können.
Weiterhin läßt sich zeigen, daß die Reaktionen der genannten Rhenium-
CO-Verbindungen mit flüssigem NH_3 stark von der Temperatur abhängen
und dabei sowohl CO-Substitution als auch Reduktion unter gleichzei-
tiger Bildung von Harnstoff stattfindet.

6) W. Hieber und H. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. 248, 256 (1941).

7) Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

8) Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack, Chem. Ber. 99, 1153 (1966).

Im Gegensatz zum $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ konnte jedoch beim $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ eine Valenzdisproportionierung nicht beobachtet werden.

Bemerkenswert scheint insbesondere die Tatsache, daß die Bildung stabiler kationischer Re-CO-Komplexe in noch stärkerem Maße bevorzugt ist als beim Mangan.

Von Interesse ist weiterhin, daß bei den genannten Reaktionen im Ammonosystem Carbamoylverbindungen mit der Gruppierung $\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ als Zwischenstufen auftreten können, die den von Kruck, Höfler und Noack^{7,8)} dargestellten Carboalkoxocarbonylen an die Seite gestellt werden können.

Die Isolierung solcher Carbamoylverbindungen legt die Vermutung nahe, daß bei allen Umsetzungen von Metallcarbonylen und deren Derivate mit flüssigem NH_3 , bei denen Harnstoff auftritt, der Reaktionsmechanismus über solche Carbamoylstufen erfolgt.

I. Darstellung neuer kationischer Rhenium-Kohlenoxid-Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}^-$)

Vom $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ ^{8,9,10)} leitet sich eine Anzahl gemischter kationischer CO-Komplexe durch schrittweisen Ersatz von CO durch Liganden wie PPh_3 , $(\text{Ph})_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2$ (= DP), phen, NH_3 u.a.,^{9,11,12)} ab. Während Tetracarboxylrhenium(+I)-Kationen auf verschiedenen Wegen leicht zugänglich sind, existieren demgegenüber nur wenige kationische Di- und Tricarboxylrhenium(+I)-Komplexe.^{13,14)}

9) Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. 96, 3028 (1963).

10) W. Hieber und Th. Kruck, Z. Naturforsch. 16b, 709 (1961).

11) W. Hieber und L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287, 214 (1956).

12) Th. Kruck und M. Höfler, Chem. Ber. 96, 3035 (1963).

13) M. Freni, V. Valenti u. D. Giusto, J. inorg. nucl. Chem. 27, 2635 (1965).

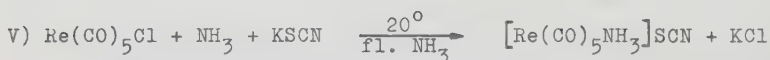
14) G. Winkhaus und H. Singer, Z. Naturforsch. 18b, 418 (1963).

Monocarbonyl-Rhenium(+I)-, ebenso wie auch Pentacarbonyl-rhenium(+I)-Kationen sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Da außer $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ kein weiterer, NH_3 enthaltender Re-CO-Komplex bekannt ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Bildung solcher Verbindungen mit besonderem Interesse verfolgt.

1. Penta-carbonyl-ammin-rhenium(+I)-thiocyanat

Versuche, durch Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 zum ionogenen $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ zu gelangen, schlugen ebenso fehl, wie jene, im $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ 1 CO-Molekül durch NH_3 zu ersetzen.

Dagegen bildet sich das Thiocyanat $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{SCN}$, wenn man $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 in Gegenwart von KSCN (Molverhältnis 1:1) zur Reaktion bringt:



Schon nach kurzem Erwärmen auf Raumtemperatur fällt das in flüssigem NH_3 schwerlösliche KCl aus, während der Komplex in Lösung bleibt. Die Trennung der beiden Verbindungen gelingt entweder mit absolutem Aceton oder mit flüssigem NH_3 , in denen der Rhenium-Komplex leicht löslich ist.

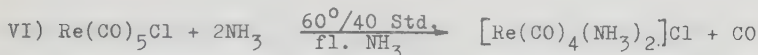
Die Pentacarbonylverbindung ist eine farblose, kristalline und diamagnetische Substanz, deren Lösung in Aceton die Leitfähigkeit eines 1:1 Elektrolyten zeigt. Demzufolge läßt sich das Kation aus einer wäßrigen Lösung mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ als $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ausfällen und SCN^- argentometrisch titrieren.

Im festen Zustand dürfte allerdings, wie später bei der Diskussion der IR-Spektren begründet wird, im Sinne der Formel $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3\text{NCS}$ eine schwache Re-NCS-Wechselwirkung mit 7-fach koordiniertem

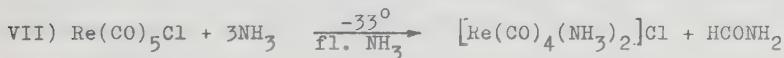
Rhenium vorliegen.

2. Tetracarbonyl-diammin-rhenium(+I)-chlorid

Wird $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei 60° mehrere Tage zur Reaktion gebracht, so entsteht unter Substitution einer CO-Gruppe durch NH_3 und unter gleichzeitiger Anlagerung eines NH_3 -Moleküls der gemischte, kationische Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ gemäß:



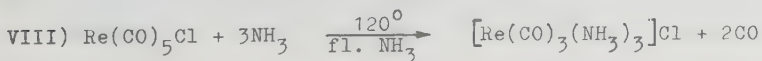
Während diese Reaktion unter den genannten Bedingungen zur quantitativen Bildung von $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ führt, erhielten Hieber und Schuster¹¹⁾ bei der gleichen Umsetzung bei -33° dieselbe Verbindung im Gemisch mit nichtionogenem $\text{Re}(\text{CO})_4\text{NH}_3\text{Cl}$, wobei das eliminierte CO mit NH_3 zu HCONH_2 weiterreagiert:



$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ist ebenfalls farblos und diamagnetisch, jedoch im Gegensatz zu $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{SCN}$ in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Auch hier läßt sich der ionogene Charakter des $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^+$ -Kations durch Ausfällen mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ beweisen.

3. Tricarbonyl-triammin-rhenium(+I)-chlorid

Führt man die unter 2. genannte Reaktion anstatt bei 60° bei 120° durch, so bildet sich unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ die Tricarbonylverbindung $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ gemäß:



Dies steht im Gegensatz zu analogen Versuchen des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, die schon bei 60° zur Tricarbonylstufe führen, und bei denen sich das entbundene CO teilweise mit unverändertem $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ zu $\text{NH}_4[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und NH_4Cl umsetzt.³⁾

Während bei der Rheniumverbindung somit ausschließlich CO-Substitution unter Beibehaltung der Oxydationsstufe des Rheniums erfolgt, spielen sich beim $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ Substitutions- und Reduktionsreaktionen gleichzeitig nebeneinander ab. Außerdem konnte bei der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 Wasserstoff nachgewiesen werden, der sich in einer durch die anwesenden Mn-CO-Verbindungen katalysierten Reaktion gemäß:

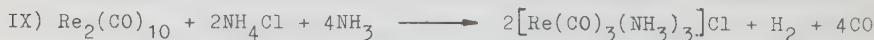


bildet.

Das farblose, diamagnetische und in organischen Lösungsmitteln unlösliche $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ ist eine sehr stabile Verbindung.

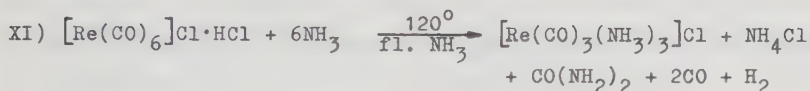
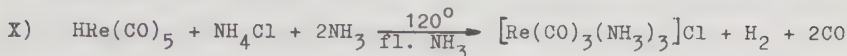
Sie entsteht daher bevorzugt, wenn man Rheniumcarbonylverbindungen mit flüssigem NH_3 bei 120° zur Umsetzung bringt.

So wird auch verständlich, daß $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch die Ammonosäure NH_4Cl (Molverhältnis 1:2) mit flüssigem NH_3 bei 120° gemäß:

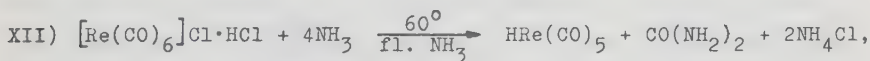


zur Rhenium(+I)-Stufe oxydiert wird, wobei als Reduktionsprodukt 1 Mol H_2 /Mol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ entsteht.

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ bildet sich schließlich auch bei der Umsetzung von $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ^{15,16} mit NH_4Cl im Ammonosystem bzw. von $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 bei 120° gemäß:



Entsprechend der Oxydation von $\text{Re}(-\text{I})$ zu $\text{Re}(+\text{I})$ wird im Sinne der ersten Reaktionsgleichung genau 1 Mol H_2 /Mol $\text{HRe}(\text{CO})_5$ freigesetzt. Wie aus Gleichung XI) hervorgeht, bilden sich bei der Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ außer der Tricarbonylverbindung auch noch H_2 und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, während bei der gleichen Umsetzung des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bei 120° lediglich CO freigesetzt wird. (Gl. VIII). Dies erklärt sich daraus, daß die Hexacarbonylverbindung bei niedrigeren Temperaturen ($40-60^\circ$) unter gleichzeitiger Bildung von Harnstoff zunächst zu $\text{HRe}(\text{CO})_5$ reduziert wird:



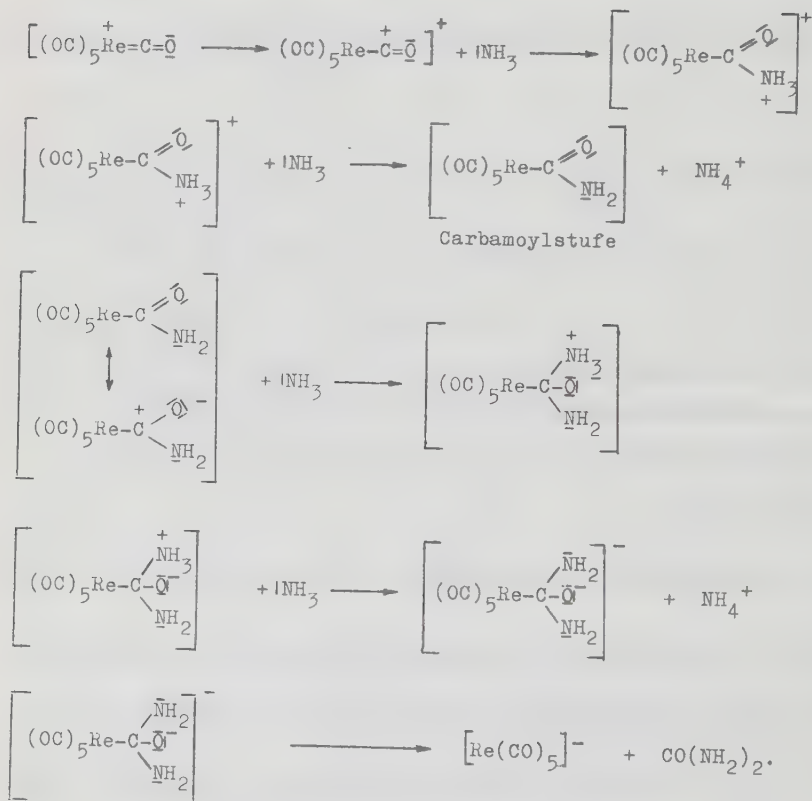
das dann bei 120° nach Gl. X) unter H_2 -Entwicklung weiterreagiert. Damit ergibt sich Reaktionsgleichung XI) aus der Addition der beiden Teilgleichungen X) und XII).

Die zwischen 40 und 60° gefundenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den entsprechenden Versuchen am $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ bei Raumtemperatur, bei denen ebenfalls Carbonylhydrid, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ und NH_4Cl auftreten.

15) W. Hieber und G. Braun, Z. Naturforsch. 14b, 132 (1959).

16) W. Hieber, W. Beck und G. Braun, Z. anorg. allg. Chem. 308, 23 (1961).

Somit läßt sich der beim $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ohne weiteres auf das $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation übertragen, wobei wie beim Mangan das intermediäre Auftreten einer Carbamoylverbindung wahrscheinlich ist.



Die Bildung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ aus $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ verläuft also nicht nach einem einfachen Substitutionsmechanismus, da primär ein nucleophiler Angriff eines NH_3 -Moleküls am positivierten C-Atom eines CO-Liganden erfolgt und dadurch isolierbares $\text{HRe}(\text{CO})_5$ entsteht, das dann, wie betont, bei 120° weiterreagiert.

In gleicher Weise führt, wie später gezeigt wird, auch die Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 über die isolierbare Zwischenstufe der Carbamoylverbindung, $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$, zum $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

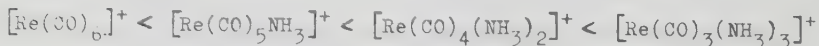
Auch unter extremen Reaktionsbedingungen (lange Reaktionszeiten, 120°) konnte eine CO-Substitution über die Tricarbonylstufe hinaus weder beim $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ selbst, noch bei den $\text{Re}(+\text{I})$ -Carbonylverbindungen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ nachgewiesen werden, so daß die Verbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{CO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ auf diesem Wege nicht zugänglich sind. Dies läßt sich auch aus dem komplexchemischen Verhalten der beiden Liganden CO und NH_3 ohne weiteres erklären. NH_3 ist, wie die Existenz sehr stabiler Komplexe, wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ beweist, aufgrund seines Donorvermögens besonders gut geeignet, höhere Oxydationsstufen zu stabilisieren. Demgegenüber hat CO sowohl Donor- als auch Acceptoreigenschaften und kann demnach vor allem niedrigere Oxydationsstufen stabilisieren, wie sie in den ein- und mehrkernigen Carbonylen und besonders den Carbonylmetallaten vorliegen.

In den pseudo-oktaedrisch konfigurierten kationischen $\text{Re}-\text{CO}$ -Komplexen wird das $\text{Re}(+\text{I})$ -Kation die zur Bildung von Molekülorbitalen geeigneten $5d_{z^2}$ - und $5d_{x^2-y^2}$ -Orbitale verwenden, während die besetzten, nicht bindenden $5d_{xy}$, $5d_{xz}$ und $5d_{yz}$ -Orbitale für die $d\pi-p\pi$ -Rückgabebindung verantwortlich sind.

Demzufolge kann im $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation eine Bindungsordnung von $N = 1,5$ für die Re-C-Bindung angenommen werden, da sich die drei Orbitale auf 6 Liganden verteilen müssen.

Im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kation treten dagegen die nichtbindenden Orbitale mit nur 3 Acceptoren in Wechselwirkung, wodurch formal ein maximaler Bindungsgrad von $N = 2,0$ erreicht werden kann. Dies entspricht naturgemäß einer festeren Bindung der 3 CO-Liganden gegenüber derjenigen im $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$. Voraussetzung für eine möglichst große Elektronenrückgabe ist die richtige räumliche Anordnung der 3 CO-Gruppen, damit maximale Überlappung eintreten kann. Diese wird erreicht, wenn alle CO-Moleküle in cis-Position zueinander stehen, was IR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig beweisen. Im $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]^+$ -Kation wäre, falls sich die CO-Moleküle in cis-Position befänden, der Bindungsgrad zwischen Zentralmetall und Ligand ebenfalls nur $N = 2$, so daß das verbleibende nichtbindende d-Orbital das Acceptorverhalten des $\text{Re}(+I)$ -Kations durch eine negative Aufladung schwächt.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, daß die Festigkeit der Re-C-Bindung in der Reihenfolge



zunimmt und beim $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ ihren Höchstwert erreicht, während für die C-O-Bindung das Umgekehrte gilt.

IR-spektroskopisch zeigt sich das besonders deutlich in der Verschiebung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen nach niederen Wellenzahlen von $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ bis $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

II. Darstellung NH_3 -substituierter Derivate von Chloropenta-
carbonylrhenium des Typs $\text{Re}(\text{CO})_{5-n}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}$; ($n = 1, 2$).

Substituierte Derivate von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) der Zusammensetzung $\text{Re}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n\text{X}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$; $2\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}, \text{DP}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)$, $\text{DA}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(-\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2)$; $n = 1, 2, 3, 4$) sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben worden.^{13, 17-21)} Im Gegensatz zu den kationischen Tricarbonylverbindungen sind die nichtionogenen Tricarbonylstufen besonders leicht zugänglich, die sich ohne weiteres aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ und einem der aufgeführten Liganden, z.B. in siedendem Äthanol, darstellen lassen, wobei 2 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ freigesetzt werden. Dagegen bilden sich Di- und vor allem Monocarbonylderivate erst bei Anwendung hoher Reaktionstemperaturen in der Schmelze.^{13, 19)} Bemerkenswert scheint auch hier die Tatsache, daß bei fast allen diesen Substitutionsprodukten die CO-Liganden in cis-Position zueinander stehen, was mit den bereits dargelegten theoretischen Überlegungen übereinstimmt.

Wie schon erwähnt, haben Hieber und Schuster¹¹⁾ Chloro-tetracarbonyl-ammin-rhenium, $\text{Re}(\text{CO})_4\text{NH}_3\text{Cl}$ neben ionogenem $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ durch Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei -33° erhalten. Nach Abschnitt A.I.3. dieser Arbeit führt eine Temperaturerhöhung bis 120° zur weiteren Substitution einer CO-Gruppe durch NH_3 , wobei jedoch nur ionogenes $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ gebildet wird.

17) W. Hieber und H. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. 248, 269 (1941).

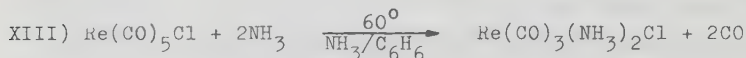
18) P.W. Jolly und F.G.A. Stone, J. chem. Soc. (London), 1965, 5259.

19) W.J. Kirkham, A.G. Osborne, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, J. chem. Soc. (London), 1965, (1), 550.

20) U. Sartorelli, F. Canziani und F. Zingales, Inorg. Chem. 5, 2233 (1966).

21) E.W. Abel und G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London), 1959, 1501.

Demnach ist es nicht möglich, im Ammonosystem außer $\text{Re}(\text{CO})_4\text{NH}_3\text{Cl}$ weitere nichtionogene Verbindungen dieser Art zu synthetisieren. Führt man die Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ dagegen mit wenig flüssigem NH_3 in Benzol bei 60° durch, so gelingt es, die Bildung des $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+$ -Kations so zurückzudrängen, daß im Sinne der Gleichung:



ausschließlich Substitution von 2 CO-Molekülen durch 2 NH_3 -Gruppen erfolgt und das nichtionogene NH_3 -Derivat $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ entsteht. Durch Temperatursteigerung ist auch auf diese Art keine weitere CO-Substitution möglich; vielmehr führt die Reaktion bei 120° quantitativ zum ionogenen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ist, wie erwartet, farblos und diamagnetisch, jedoch im Gegensatz zum $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ in polaren organischen Lösungsmitteln löslich, worin es keine Leitfähigkeit zeigt.

III. IR-Spektren der verschiedenen Kohlenoxid-Ammin-Rhenium(+I)- Verbindungen

Das IR-Spektrum des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3\text{NCS}$ im festen Zustand (in KBr) ist im 5μ -Bereich durch 4 Absorptionsbanden charakterisiert. Während die bei 2067 cm^{-1} auftretende C-N-Bande darauf hinweist, daß die NCS-Gruppe über den Stickstoff an das Rhenium gebunden ist und damit ein Isothiocyanat-Komplex vorliegt, deuten die 3 CO-Absorptionen bei $2160\text{ (A}_1\text{)}$, 2035 (E) und $1993\text{ (A}_1\text{)}\text{ cm}^{-1}$ darauf hin, daß es sich nur um eine sehr schwache Re-NCS-Wechselwirkung handeln kann, denn die C_{4v} -Symmetrie ist praktisch nicht gestört. Bei einer starken Re-NCS-Bindung wäre eine Aufspaltung der E-Schwingung zu erwarten; darüber hinaus sollte die B_1 -Schwingung wegen der damit verbundenen Symmetrierniedrigung IR-aktiv werden.

Die C-S-Valenzschwingung absorbiert praktisch bei derselben Frequenz wie das freie NCS^- -Ion, bei 757 cm^{-1} . Dies steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wonach sich die Thiocyanatgruppe leicht abspalten und das $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^+$ -Kation als $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ausfällen läßt. Erwartungsgemäß zeigt dieses Fällungsprodukt, wenn man von den Banden der NCS^- -Gruppe absieht, praktisch das gleiche Spektrum wie das des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3\text{NCS}$.

Neben den Schwingungen der NH_3 -Gruppe im Bereich von 3500 bis 700 cm^{-1} sind im langwelligen Gebiet 4 IR-aktive $\delta(\text{Re-C-O})$ der Rassen $\text{A}_1 + 3\text{E}$, sowie im Falle der NCS-Verbindung $2\delta(\text{N-C-S})$ (aufgespalten) zu erwarten. Soweit die Schwingungsbanden zugeordnet werden konnten, sind sie in Tab. 1. zusammengefaßt.

Tab. 1. IR- Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3\text{NCS}$

und $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Re-C-O})$	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	Phase
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3\text{NCS}$	2160ss(A ₁)	587 _{ss}	3433m, b	—(δ_{as})	2067st	757ss	fest/
	2035sst(E)	588 _{ss}	3255ss	1324ss(δ_{s})			KBr
	1993st(A ₁)	555s	3192s				
	2150s(A ₁)	583m			2125s		Lsg.
	2050sst(E)						Aceton
	2010m(A ₁)						
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]-[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	2160ss(A ₁)		3450m, b	—(δ_{as})			fest/
	2043sst(E)		3260ss	1333ss(δ_{s})			KBr
	2016sch(A ₁)		3195ss				
	2165ss(A ₁)						Lsg.
	2050sst(E)						Aceton
	2016m(A ₁)						

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter.

Im Spektrum des $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ treten 4 C-O-Banden ($2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$) auf, d.h. die CO-Moleküle befinden sich zueinander in cis-Stellung (C_{2v} -Symmetrie). Von den zu erwartenden 8 Re-C-O-Deformationsschwingungen der Rassen $2\text{A}_1 + 2\text{A}_2 + 2\text{B}_1 + 2\text{B}_2$ sind nur 6 IR-aktiv ($2\text{A}_1 + 2\text{B}_1 + 2\text{B}_2$), jedoch ließen sich insgesamt nur 4 $\delta(\text{Re-C-O})$ einwandfrei zuordnen.

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen von $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in cm^{-1} (fest/KBr)

$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Re-C-O})$	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_3)$
	2120s	586m	3309ss	—	—	—
	2010st	570s	3248s			
	1997sst	520ss	3185ss			
	1955sst	503s				

Mit zunehmender Substitution der CO-Gruppen durch NH_3 -Moleküle wird die Rhenium-Kohlenstoff-Bindung fester und umgekehrt die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung schwächer. Dies macht sich vor allem in den IR-Spektren der Rhenium-tricarbonylverbindungen durch die im Vergleich zu den Penta- oder Tetracarbonylkomplexen sehr langwellige Verschiebung der C-O-Banden bemerkbar. Während die Aufspaltung der E-Schwingung im Spektrum des $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ auf einen Kristalleffekt zurückzuführen ist, wird sie im $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ durch den Eintritt des Fremdliganden Cl (Erniedrigung der C_{3v} -Symmetrie nach C_8) bewirkt. Bemerkenswerterweise befinden sich auch in diesen beiden Fällen die CO-Gruppen wieder in cis-Stellung um das Rheniumatom.

In Tab. 3. sind die Absorptionsbanden der beiden Tricarbonylkomplexe miteinander verglichen.

Tab.3. Vergleichende Übersicht der IR- Absorptionsbanden von

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ (in cm^{-1} ; fest/KBr)

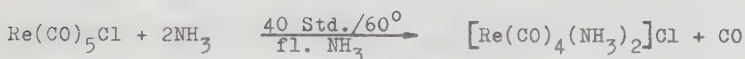
(bei Annahme von C_{3v} - Pseudosymmetrie für $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{Re-C-O})^*$	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_3)$
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	2019st(A_1)	650 } m(E)	3380m	1624m	1319s	—
	1922sst	626 } (E)	3252m, b		1303sch	
	1881sst	531m-st(E)				
		500s(A_1)	3170m		1293m	
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$	2024st(A_1)	646 } m(E)	3380s	1618m	1285sch	—
	1914sch	629 } (E)	3322ss		1276m-st	
	1881sst, sch	529m-st(E)				
		497m(A_1)	3255s			
	1861sst, b		3183ss			

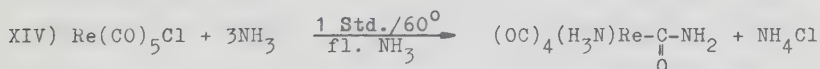
* zu erwarten: 3 IR- aktive (Re-C-O) der Rassen $A_1 + 2 E$.

IV. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl-tetracarbonyl- ammin-rhenium

Wie im Falle des $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ verläuft auch die Darstellung von $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und flüssigem NH_3 über die Bildung einer isolierbaren Zwischenverbindung. Läßt man nämlich $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 nicht 40 Stunden, sondern kürzere Zeit bei 60° reagieren, dann nimmt die gemäß:

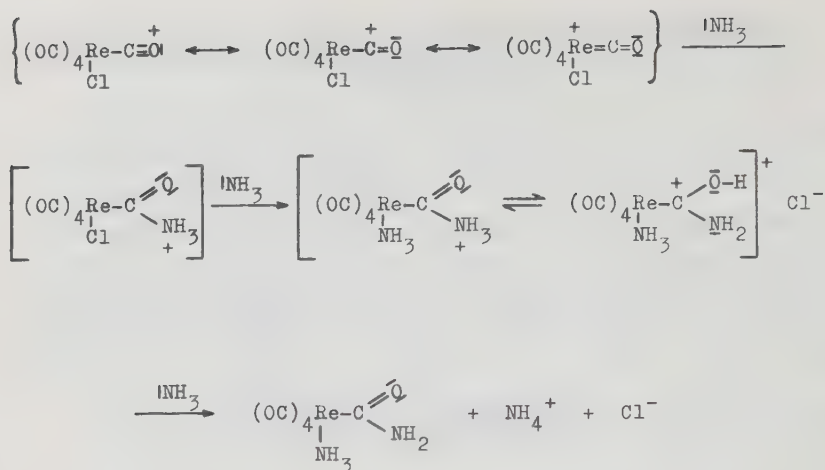


entwickelte CO-Menge immer mehr ab und wird verschwindend klein, wenn die Versuchsdauer nur noch 1 Stunde beträgt. Gleichzeitig verringert sich auch die Menge an acetunlöslichem $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, während die Bildung von Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rhenium, $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ immer mehr in den Vordergrund tritt:



Beim Aufnehmen des Verbindungsgemisches in absolutem Äther bleibt das NH_4Cl zurück, so daß die Carbamoylverbindung analysenrein erhalten werden kann.

Der Mechanismus der zum Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rhenium führenden Reaktion läßt sich in einfacher Weise so erklären, daß der erste Reaktionsschritt auf einem nucleophilen Angriff eines NH_3 -Moleküls am positivierten Kohlenstoffatom eines CO-Liganden beruht. Nach anschließender Substitution von Cl^- durch NH_3 übernimmt dann ein weiteres NH_3 -Molekül ein Proton vom primären Additionsprodukt, wobei sich $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ und NH_4Cl bilden:

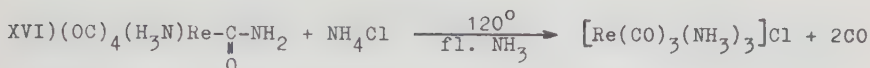
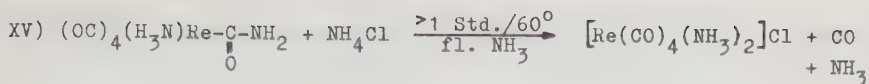


Der Reaktionsmechanismus entspricht also demjenigen des $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ in flüssigem NH_3 bei 60° . Während die Umsetzung im ersteren Falle, wie gemäß Gl. XII) dargelegt, ausschließlich zu Carbonylhydrid und Harnstoff führt, bleibt sie im Falle des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ auf der Carbamoylstufe stehen. Eine Weiterreaktion, wie beim $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation, ist auch kaum zu erwarten, weil dann ein NH_3 -substituiertes Carbonylhydrid $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{NH}_3$ entstehen müßte, das infolge des Unvermögens des NH_3 -Liganden, Elektronen vom negativen Zentralatom abzu ziehen, nicht stabil ist.

Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rhenium ist eine farblose, diamagnetische, kristalline Verbindung, die in absolutem Äther, Aceton und flüssigem NH_3 unzersetzt löslich ist.

Bei Gegenwart von Ammonosäuren, wie NH_4Cl , wird in flüssigem NH_3 je nach Reaktionstemperatur $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ bzw.

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ gebildet:



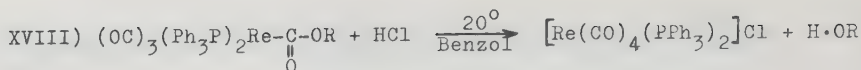
Die unterschiedliche Reaktionsweise des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 nach kurzen und längeren Reaktionszeiten läßt sich dadurch leicht erklären, daß das gemäß Gl. XIV) zunächst entstandene Verbindungsgemisch von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ und NH_4Cl mit fortschreiten-der Reaktionszeit nach Gl. XV) unter CO-Eliminierung weiterreagiert. Bei Steigerung der Temperatur auf 120° findet dann unter Bildung von Tricarbonyl-triammin-rhenium(+I)-chlorid noch zusätzliche CO-Substitution durch NH_3 statt.

Bringt man die Carbamoylverbindung nicht in flüssigem NH_3 , sondern in benzolischer Suspension mit HCl (trockener Chlorwasserstoff) zur Reaktion, dann entsteht gemäß:



ohne Eliminierung von CO Pentacarbonyl-ammin-rhenium(+I)-chlorid neben NH_4Cl . Da die beiden Verbindungen jedoch gleiche Löslichkeitseigenschaften besitzen, ist die Isolierung des Pentacarbonylkomplexes auf diesem Wege nicht möglich.

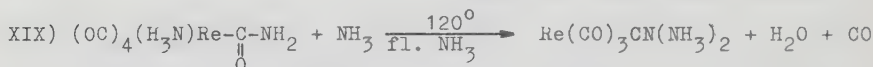
Die Spaltung des Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rheniums entspricht derjenigen der Carboalkoxocarbonyle des Rheniums,^{7,8)} bei der z.B. gemäß:



ebenfalls ohne CO-Entwicklung gemischte kationische Re-CO-Komplexe entstehen.

Wie Carbamoylverbindungen im Ammonosystem stellen Carboalkoxocarbonyle nach Kruck, Höfler und Noack⁸⁾ intermediäre Reaktionsprodukte der "Basenreaktion" im Aquosystem dar.

Weiterhin ist die Frage von Interesse, wie sich $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ in Abwesenheit von Ammonosäuren gegenüber flüssigem NH_3 bei höheren Temperaturen verhält. Diesbezügliche Versuche zeigen, daß die Carbamoylgruppe bei 120° H_2O abspaltet und dadurch, wie ein Carbonsäureamid, in das Nitril überführt werden kann:



Unter gleichzeitiger Substitution von CO durch NH_3 wird hierbei Cyanotricarbonyl-diammin-rhenium²²⁾ gebildet, das, wie im Teil B. der Arbeit dargelegt wird, auch aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und KCN im flüssigen NH_3 bei 120° erhalten werden kann.

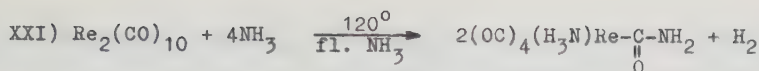
Aus dem Auftreten kleiner Mengen H_2 , sowie aus dem IR-Spektrum kann geschlossen werden, daß sich in einer Nebenreaktion gemäß:



außer der Cyanoverbindung $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ auch kleine Anteile der Cyanatoverbindung $\text{Re}(\text{CO})_3\text{OCN}(\text{NH}_3)_2$ bilden.

Auch die Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3 bei 120° scheint gemäß:

22) H. Behrens, E. Lindner und P. Päßler, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen



zunächst über Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rhenium zu verlaufen, wobei im Sinne einer Oxydation von Re(0) zu Re(+I) H₂ freigesetzt wird.

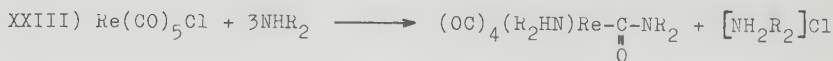
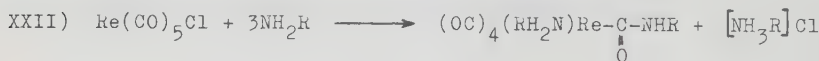
Bei 120° wird die Carbamoylverbindung dann sekundär unter Abspaltung von H₂O und unter CO-Eliminierung gemäß Gl. XIX) in

Re(CO)₃CN(NH₃)₂ überführt. In kleinen Anteilen entsteht hierbei außerdem die Cyanatoverbindung Re(CO)₃OCN(NH₃)₂ (Gl. XX).

Dies geht insbesondere auch aus der bei der Umsetzung von Re₂(CO)₁₀ mit flüssigem NH₃ bei 120° entwickelten H₂-Menge hervor, die wegen der Bildung der Cyanatoverbindung stets etwas größer ist als es dem Übergang von Re(0) zu Re(I) entspricht.

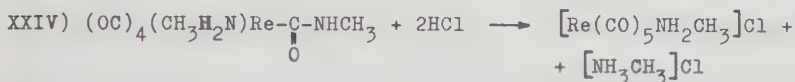
V. Darstellung und Eigenschaften von N-Methylcarbamoyl-tetracarbonyl-methylamin-rhenium

Während bei Umsetzungen von Rheniumpentacarbonylhalogeniden mit N-Liganden, wie Pyridin, 1,10-Phenanthrolin,¹⁷⁾ Tripyridyl usw., 1 oder 2 CO-Gruppen substituiert werden, sollte, entsprechend der Reaktion von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei 60° und kurzen Reaktionszeiten, mit primären bzw. sekundären aliphatischen Aminen ein nucleophiler Angriff am Kohlenstoffatom eines CO-Liganden und damit die Bildung von N-Alkylcarbamoyl-tetracarbonyl-amin-rhenium(+I)-Verbindungen zu erwarten sein:



Diesbezügliche Versuche mit Methyl- und Dimethylamin bestätigen diese Überlegungen. Während sich $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei 60° gemäß Gl. XIV) umsetzt, reagiert Methylamin bereits nach kurzem Erwärmen auf 50° und Dimethylamin schon bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Carbamoylverbindungen. Dies ist zweifelsohne auf die steigende Basizität vom NH_3 zum $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ zurückzuführen. Wie im Falle des $(\text{CO})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ ist auch bei den N-Methyl-Derivaten eine Trennung von den gleichzeitig gebildeten Ammoniumchloriden $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{Cl}$ und $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ mit absolutem Äther möglich. Allerdings kann auf diesem Wege nur das N-Methylcarbamoyl-tetracarbonyl-methylamin-rhenium in Form farbloser Kristalle analysenrein erhalten werden, da sich die N-Dimethylcarbamoylverbindung von öligen Nebenprodukten nicht befreien läßt.

Im übrigen wird auch die N-Methylcarbamoylverbindung in gleicher Weise mit trockenem Chlorwasserstoff in benzolischer Suspension gespalten, wie unter IV. beim $(OC)_4(H_3N)Re-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ gezeigt werden konnte:



Wie aus den IR-Spektren eindeutig hervorgeht, entstehen hierbei Pentacarbonyl-methylamin-rhenium(+I)-chlorid und Methylammonium-chlorid nebeneinander.

Da im Gegensatz zum NH_3 , Methylamin und Dimethylamin beim Trimethylamin kein Proton abgespalten werden kann, ist hier die Bildung einer Carbamoylverbindung nicht möglich. Demzufolge setzt sich $Re(CO)_5Cl$ mit Trimethylamin erst oberhalb 60° um, wobei lediglich Substitution von 2 CO-Molekülen eintritt.

Im Zusammenhang mit den vorausgegangenen Untersuchungen sei erwähnt, daß sich auch die Manganpentacarbonylhalogenide mit primären und sekundären Aminen ohne CO-Eliminierung umsetzen. So entsteht nach Versuchen von Angelici²³⁾ aus $Mn(CO)_5Br$ und Methylamin in Pentan gemäß:



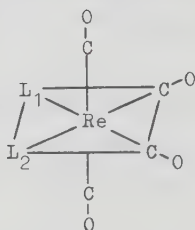
die Pentacarbonylverbindung $Mn(CO)_5(NH_2CH_3)(NHCH_3)$, die die gleiche Bruttozusammensetzung besitzt wie die Carbamoylrheniumverbindung, die sich bei der Umsetzung von $Re(CO)_5Cl$ mit NH_2CH_3 bei 60° bildet. Aufgrund IR- und NMR-spektroskopischer Daten sind bei der Manganverbindung alle sieben Liganden direkt an das Metall gebunden, womit eine Carbamoylgruppierung ausgeschlossen ist.

23) R. J. Angelici, Chem. Comm. 1965, 486.

VI. Diskussion der IR-Spektren von Carbamoylverbindungen

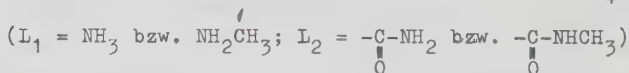
Nach Anzahl und Intensitäten der C-O-Absorptionen befinden sich in den pseudo-oktaedrisch konfigurierten Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $(OC)_4(RH_2N)Re-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR$ ($R = H, CH_3$) die CO-Gruppen in cis-Position.

Faßt man die Reste RH_2N - und $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR$ als zwei verschiedene Punktmassen L_1 und L_2 auf, so besitzen diese Verbindungen C_s -Symmetrie:



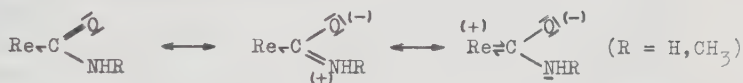
Punktgruppe C_s

Abb.1. Strukturmodell für Verbindungen des Typs $Re(CO)_4L_1L_2$



Theoretisch wären damit 4 IR-aktive C-O-Valenzschwingungen der Rassen $3 A' + A''$ und 8 Re-C-O-Deformationsschwingungen mit den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 4 A' + 4 A''$ zu erwarten. Im Falle des $(OC)_4(H_3N)Re-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ erscheinen im Feststoffspektrum (KBr) insgesamt 6 $\nu(C-O)$ -Banden, was sicher auf einen Kristalleffekt zurückzuführen ist. In Lösung (Chloroform, kompensiert) treten nämlich zunächst 4 Absorptionen auf; nach einiger Zeit erhält man jedoch das charakteristische Spektrum einer Pentacarbonylverbindung mit 3 $\nu(C-O)$ -Banden ($2A_1 + E$), so daß hier offensichtlich eine Umlagerung erfolgt. Die Re-C-O-Deformationsschwingungen sind in Tab. 4. nur insoweit mit aufgeführt, als sie sich einwandfrei nachweisen lassen.

Die beiden Absorptionsbanden bei 1497 und 1478 cm^{-1} (für $\text{R}=\text{H}$) bzw. 1511 und 1486 cm^{-1} (für $\text{R}=\text{CH}_3$), die auf eine Kopplung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingungen zurückzuführen sind, weisen die beiden Komplexe als Carbamoylverbindungen aus. Durch die Übertragung der negativen Ladung vom Rhenium zur Carbamoylgruppe ist der C-O-Doppelbindungsanteil merklich geschwächt, so daß der C-O-Bindungsgrad auf alle Fälle < 2 ist. Folgende mesomere Grenzformeln sind damit für die $\text{Re}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}$ -Baugruppe zu diskutieren:



Carbamoylverbindungen wurden schon früher von Schöllkopf und Gerhart²⁴⁾ beim Quecksilber und von King²⁵⁾ beim Eisen gefunden, wobei für das $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{Hg}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung bei 1555 cm^{-1} und für das $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{Fe}(\text{CO})_2-\text{C}_5\text{H}_5$ bei 1545 und 1530 cm^{-1} gefunden wurden. Gegenüber diesen Banden sind die Absorptionen der Carbamoylgruppe beim Rhenium bedeutend nach langen Wellen verschoben. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms im $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ -Rest durch eine Methylgruppe erhöht jedenfalls die Frequenzen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{N})$, wie auch schon aus einem Vergleich der Spektren beider Rheniumverbindungen hervorgeht. Die elektronenanziehende Wirkung der Methylgruppe erhöht offensichtlich den Bindungsgrad der C-O- bzw. der C-N-Bindung gleichermaßen.

Im Gegensatz zum $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{CH}_2\text{N})\text{Re}-\text{C}(\text{O})-\text{NHCH}_3$ lassen sich im $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ auch alle NH_2 -Schwingungen zwanglos zuordnen, die z.T. sehr eng bei den NH_3 -Schwingungen liegen.

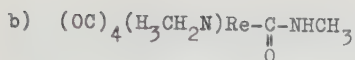
24) U. Schöllkopf und F. Gerhart, Angew. Chem. **78**, 675 (1966).

25) R.B. King, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1918 (1963).

Tab.4. IR- Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von $(\text{OC})_4(\text{RH}_2\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NHR}$
im Bereich von $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$); (fest/KBr).

a) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$

<u>Wellenzahlen</u>	<u>Zuordnung</u>
3500s	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3377ss	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3290s } 3070m }	$\nu(\text{NH}_3)$
2097m } 2008st } 1984sch } 1967sst } 1938st } 1916st }	$\nu(\text{C-O})$
2100s } 1997sst } 1985sch } 1945m-st }	(Lösung in CHCl_3) $\nu(\text{C-O})$ ($3\text{A}' + \text{A}''$)
1640s	$\delta(\text{NH}_2)$ (bending)
1618m	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1497m-st } 1478m-st }	$\nu(>\text{C}=\text{O}) + \nu(>\text{C}=\text{N})$
1280m	vorwiegend $\rho(\text{NH}_2)$ (rocking)
1256m-st	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1097s	vorwiegend $\gamma(\text{NH}_2)$ (wagging)
782s, b	$\rho(\text{NH}_3)$ (rocking)
663s-m	vorwiegend $\tau(\text{NH}_2)$ (twisting)
619m	$\delta(\text{Re-C-O})$



Wellenzahlen

Zuordnung

3363s

$\nu_{as}(NH_2)$

3239s

$\nu_s(NH_2)$

3158s

$\nu(=NH^+-)$

3011ss

2995ss

2950ss

2908ss

$\nu(CH_3)$

2095s

1993st

1967m

1923sst

$\nu(C-O) \quad (3A'' + A'')$

1610s-m

$\delta(NH_2)$

1511m

1486m

$\nu(>C=O<) + \nu(>C=N<)$

1455m

1426ss

1386m-st

1208s-m

1229m

1141s

1092s-m

1041ss

1024ss

990s

vorwiegend Deformationsschwingungen
des CH_3NH_2 - und $=NHCH_3$ -Gerüsts

793s

$\gamma(NH_2)$ (wagging)

621st

$\delta(Re-C-O)$

B. Über neue Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihre

NH₃-Derivate

I. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyanocarbonylrhenium(+I)- Verbindungen und ihrer NH₃-Derivate

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften von Cyanocarbonylmetallaten der Übergangsmetalle haben Behrens und Mitarbeiter^{26,27,28)} auch verschiedene Cyanocarbonylwolframate(0) beschrieben. So konnten, vom W(CO)₆ und seinen Substitutionsprodukten bzw. vom zweikernigen Dekacarbonyldiwolframat $[W_2(CO)_{10}]^{2-}$ ausgehend, die Anionen $[W(CO)_5CN]^-$, $[W(CO)_4(CN)_2]^{2-}$, $[W(CO)_3(CN)_3]^{3-}$ und $[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$ zugänglich gemacht werden, die sich vom W(CO)₆ durch schrittweisen Ersatz von CO-Molekülen durch die isoelektronischen CN⁻-Ionen ableiten. Nur die Pentacyanocarbonylverbindung $[W(CO)(CN)_5]^{5-}$ konnte bisher nicht erhalten werden. Nachdem vor kurzem auch neue Cyanocarbonylmanganate(+I)²⁹⁾ der allgemeinen Zusammensetzung $[Mn(CO)_{6-n}(CN)_n]^{-n+1}$ (n = 3 und 4), die mit den Cyanocarbonylchromaten(0) $[Cr(CO)_{6-n}(CN)_n]^{n-}$ isoelektronisch sind, dargestellt werden konnten, erschien die Frage nach der Existenz der entsprechenden Cyanocarbonylrhenate(+I), die ihrerseits mit den oben aufgeführten Cyanocarbonylwolframat(0) isoelektronisch sind, von besonderem Interesse.

26) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).

27) H. Behrens und J. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. 306, 94 (1960).

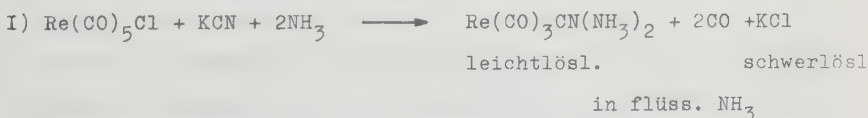
28) H. Behrens, E. Lindner und J. Rosenfelder, Chem. Ber. 99, 2745 (1966).

29) H. Behrens, E. Ruyter und E. Lindner, Z. anorg. allg. Chem. 349, 251 (1967).

Bereits früher haben Hieber und Schuster¹¹⁾ das mit dem $K_2[W(CO)_4(CN)_2]$ isoelektronische Dicyanotetracarbonylrhenat(+I) $K[Re(CO)_4(CN)_2]$ aus $Re(CO)_5Cl$ und KCN in methanolischer Lösung bei 100° darstellen können. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet liegen dagegen nicht vor, d.h. die vier Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen, $Re(CO)_5CN$, $[Re(CO)_3(CN)_3]^{2-}$, $[Re(CO)_2(CN)_4]^{3-}$ und $[Re(CO)(CN)_5]^{4-}$, die mit den Cyanocarbonylwolframaten(0), $[W(CO)_5CN]^-$, $[W(CO)_3(CN)_3]^{3-}$, $[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$ und $[W(CO)(CN)_5]^{5-}$, isoelektronisch sind, sind bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben.

Während Chiswell und Venanzi³⁰⁾ die Bildung von Cyanopentacarbonylmangan(+I) aus $Na[Mn(CO)_5]$ und JCN in THF nachweisen konnten, führten, wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, entsprechende Versuche zur Darstellung von $Re(CO)_5CN$ aus $Na[Re(CO)_5]$ und JCN bzw. $Re_2(CO)_{10}$ und $(CN)_2$ zu keinem Erfolg.

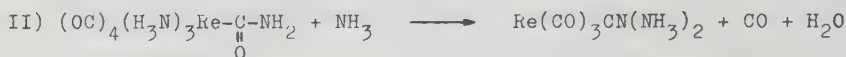
Dagegen ist es möglich, ein NH_3 -substituiertes $Re(CO)_5CN$, in dem 2 CO-Moleküle durch 2 NH_3 -Gruppen ersetzt sind, durch Umsetzung von $Re(CO)_5Cl$ mit KCN im Molverhältnis 1:1 bei 120° in flüssigem NH_3 darzustellen,



wobei genau 2 Mol CO/Mol $Re(CO)_5Cl$ entbunden werden. Zur Reindarstellung des farblosen, hydrophoben und diamagnetischen $Re(CO)_3CN(NH_3)_2$ wird zunächst von dem in flüssigem NH_3 schwerlöslichen KCl abfiltriert, nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Aceton aufgenommen und die Verbindung schließlich mit Äther ausgefällt.

30) B. Chiswell und L.M. Venanzi, J. chem. Soc. (London), A, 1966
417.

Wie unter A.IV. bereits dargelegt, ist $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ auch auf einem anderen interessanten Wege, nämlich durch thermische Zersetzung von Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rhenium in flüssigem NH_3 bei 120° unter Abspaltung von H_2O und Eliminierung von 1 Mol CO gemäß:



zugänglich.

Inzwischen konnten Behrens und Metzger³¹⁾ auch die analoge Manganverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und KCN in flüssigem NH_3 bei 60° als Hauptprodukt isolieren. Die schwach gelbe, ebenfalls diamagnetische Verbindung, die sich in Aceton als Nichtelektrolyt erweist, stimmt in ihrem IR-Spektrum mit der Rheniumverbindung überein.

Setzt man $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bei 120° mit einem Überschuß an KCN in flüssigem NH_3 um, so werden genau 2 Mol CO /Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ eliminiert und Kalium-dicyano-tricarbonyl-ammin-rhenat(+I) gebildet:

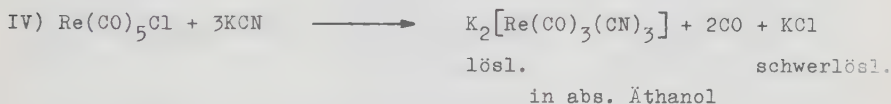


Infolge des überschüssigen KCN wird also im $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ ein NH_3 -Molekül durch CN^- ersetzt, wodurch es zur Bildung des anionischen Komplexes kommt. Auch in diesem Falle gelingt die Abtrennung des gleichzeitig entstandenen KCl mit absolutem Aceton sehr leicht, da dieses hierin praktisch unlöslich ist. $\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]$ entsteht im übrigen auch aus $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ und KCN bei 120° in flüssigem NH_3 , wobei ausschließlich 2 NH_3 -Moleküle durch 2 CN^- -Gruppen ersetzt werden.

31) H. Behrens und W. Metzger, Unveröffentlichte Ergebnisse.

Das farblose, diamagnetische $K[Re(CO)_3(CN)_2NH_3]$ ist in H_2O sehr leicht löslich, so daß sich das Anion mit einer wäßrigen Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ als rosafarbenes $[Ni(phen)_3][Re(CO)_3(CN)_2NH_3]_2$ ausfällen läßt.

Wie aus den obigen Versuchsergebnissen hervorgeht, kann $K_2[Re(CO)_3(CN)_3]$ im Ammonosystem nicht dargestellt werden, da stets NH_3 -substituierte Derivate gebildet werden. Die Verbindung ist jedoch zugänglich, wenn $Re(CO)_5Cl$ mit KCN im Molverhältnis 1:3 etwa 40 Std. in Äthanol auf $120-150^\circ$ erhitzt wird:



Die farblose, in H_2O lösliche Verbindung ist, wie erwartet, diamagnetisch; aus einer wäßrigen Lösung wird mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ ockerfarbenes $[Ni(phen)_3][Re(CO)_3(CN)_3]$ ausgefällt.

Während die Umsetzung von $Re(CO)_5Cl$ auch mit überschüssigem KCN und bei Temperaturen oberhalb 150° ausschließlich zur Tricarbonyl-Verbindung führt, entstehen im Falle des $Mn(CO)_5Cl$ bereits bei 120° $K_2[Mn(CO)_3(CN)_3]$ und $K_3[Mn(CO)_2(CN)_4]$ nebeneinander.²⁹⁾

Bei der Darstellung von $K_3[Re(CO)_2(CN)_4]$ geht man daher zweckmäßiger von einer Dicarboxylrhenum(+I)-Verbindung aus, wofür sich z.B. das von Freni, Valenti und Giusto¹³⁾ beschriebene $[Re(CO)_2(DP)_2]Cl$ ($DP = Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$) gut eignet.

Wegen der besonderen Stabilität dieser Verbindung gelingt die Substitution der beiden Diphosphingruppen durch CN^- jedoch erst bei 200° und unter Verwendung eines Überschusses an KCN:



Allerdings ist in diesem Falle die Abtrennung des gleichzeitig gebildeten KCl nicht möglich, da beide Verbindungen in Äthanol und flüssigem NH_3 schwerlöslich, in H_2O jedoch leichtlöslich sind. Der Nachweis, daß sich $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$ aber tatsächlich bildet, läßt sich durch die Ausfällung des in H_2O schwerlöslichen, orange-farbenen $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_3[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]_2$ erbringen.

Auffallenderweise ist es, wie beim Mangan und Wolfram, auch beim Rhenium nicht möglich, die Pentacyanomonomocarbonyl-rhenat(+I)-Stufe zu isolieren, d.h. alle Umsetzungen von geeigneten Monocarbonyl-rhenium(+I)-Verbindungen, wie $\text{ReCO}(\text{DP})_2\text{Cl}$ ¹³⁾ bzw. $\text{ReCO}(\text{PPh}_3)_2$ ³²⁾ mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 oder anderen geeigneten Lösungsmitteln, führten zu keinem Erfolg.

In Tab.1. sind die bis jetzt bekannten Cyanocarbonylmanganate(+I) und -rhenate(+I) sowie aus Vergleichsgründen die entsprechenden Cyanocarbonylwolframate(0) zusammengestellt.

32) M. Freni und V. Valenti, J. inorg. nucl. Chem. 16, 240 (1961).

Tab. 1.

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ farblos ⁷⁾	$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ farblos ^{8,9,10)}	$\text{W}(\text{CO})_6$ farblos
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ blaußgelb ³⁰⁾	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{CN}$ unbekannt	$[\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ farblos ²⁶⁾
	$\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ farblos	
$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^-$ farblos ³³⁾	$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^-$ farblos ¹¹⁾	$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$ farblos ^{26,27)}
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ farblos ²⁹⁾	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ farblos	$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{3-}$ farblos ²⁶⁾
	$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]^-$ farblos	
$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{3-}$ farblos ²⁹⁾	$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{3-}$ farblos	$[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ hellgrün ²⁸⁾
$[\text{Mn}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{4-}$ unbekannt	$[\text{Re}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{4-}$ unbekannt	$[\text{W}(\text{CO})(\text{CN})_5]^{5-}$ unbekannt
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ farblos ^{34,35)}	$[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$ farblos ^{36,37)}	$[\text{W}(\text{CN})_6]^{6-}$ unbekannt

-
- 33) W. Hieber und W. Schropp jr., Z.Naturforsch. 14b, 460 (1959).
 34) W. Manchot und H. Gall, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1135 (1928).
 35) W.D. Treadwell und W.E. Raths, Helv. chim. Acta 35, 2275 (1952).
 36) D. Clauss und A. Lissner, Z.anorg. allg. Chem. 297, 300 (1958).
 37) P.H.L. Walter, J. Kleinberg und E. Griswald, Inorg. Chem. 1
 10 (1962).

II. IR-Spektren der Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihrer NH_3 -Derivate

Die im Bereich von 2,5 bis 50μ registrierten Spektren der Rhenium-komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_{3-n}(\text{NH}_3)_n]^{n-2}$ ($n = 0, 1, 2$) weisen darauf hin, daß sämtliche CO-Gruppen zueinander in cis-Position stehen. Damit kommt den Verbindungen C_{3v} -Symmetrie (für $n = 0$) bzw. pseudo C_{3v} -Symmetrie (für $n = 1$ und 2) zu, wenn auch die tatsächliche Molekülsymmetrie der durch NH_3 substituierten Komplexe ($n = 1, 2$) der Punktgruppe C_s entspricht. Die entarteten $\nu(\text{C-O})$ -Schwingungsbanden sind nämlich in Lösung und z.T. auch in KBr nicht aufgespalten, weil durch den stufenweisen Ersatz von CN^- durch NH_3 die C_{3v} -Symmetrie nicht wesentlich gestört wird. Die irreduziblen Darstellungen der C-O- und Re-C-Valenz- bzw. Re-C-O-Deformationsschwingungen lauten demnach $\Gamma = \text{A}_1 + \text{E}$ bzw. $\Gamma = \text{A}_1 + 2 \text{E}$. Die von der Theorie geforderte Zahl IR-aktiver Schwingungsbanden konnte in zahlreichen Fällen gefunden und ihre Zuordnung durchgeführt werden.³⁸⁾ (Tab.2.)

Für die $\text{Re}(\text{CN})_3$ -Gruppierung im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ ($n = 0$) gelten im übrigen die gleichen irreduziblen Darstellungen, also $\Gamma = \text{A}_1 + \text{E}$ für $\nu(\text{C-N})$ und $\nu(\text{Re-C})$ bzw. $\Gamma = \text{A}_1 + 2 \text{E}$ für $\delta(\text{Re-C-N})$. Abgesehen von den (C-N)-Banden ist das Zuordnen der (Re-C)- und (Re-C-N)-Banden infolge ihrer sehr geringen Intensität äußerst problematisch. Die $\text{Re}(\text{CN})_2$ -Gruppierung im $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]^-$ fordert jeweils zwei $\nu(\text{C-N})$ - und $\nu(\text{Re-C})$ - ($\nu_s + \nu_{as}$) und $3\delta(\text{Re-C-N})$ -Schwingungen, der Re-C-N-Rest im $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ dagegen nur eine $\nu(\text{C-N})$ - und $\nu(\text{Re-C})$ bzw. eine $\delta(\text{Re-C-N})$ -Schwingung. (Tab.3.)

38) vgl. auch M.A. Bennett und R.J.H. Clark, J. chem. Soc. (London), 1964, 5560.

Bezüglich einer Schwingungsanalyse kann die Re-NH_3 -Baugruppe in erster Näherung isoliert (C_{3v} -Symmetrie) behandelt werden.³⁹⁾

Demnach sollten $2\nu(\text{NH}_3)(\text{A}_1+\text{E})$, $2\delta(\text{NH}_3)(\text{A}_1+\text{E})$ sowie eine "NH₃-rocking" (E)- und eine Re-N-Valenzschwingung (A_1) IR-aktiv sein. Erwartungsgemäß sind die einzelnen NH₃-Banden im $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ aufgespalten, da die NH₃-Gruppen im $\text{Re}(\text{NH}_3)_2$ -Rest sowohl Intakt als auch im Gegentakt zum Rhenium schwingen können. (Tab.4.)

Die C-O-Valenzschwingungen in den Rhenium-tricarbonylverbindungen liegen insgesamt relativ kurzweilig, obwohl das CN^- -Ion schlechte und NH₃ gar keine π -Acceptoreigenschaften besitzt. Der Grund hierfür ist in der Positivierung des Rheniumatoms zu suchen, das in allen hier beschriebenen Komplexen die formale Oxydationszahl +I hat. Die gleichen Beobachtungen wurden ja auch schon bei der entsprechenden Manganverbindung $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ ²⁹⁾ gemacht, in der das Zentralatom ebenfalls formal positiv einwertig ist. Infolge der größeren Masse des Rheniums gegenüber dem Mangan sind die C-O-Absorptionen im $\text{K}_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ im Vergleich zu denjenigen im $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ geringfügig nach langen Wellen verschoben. Das macht sich auch bei den Valenzkraftkonstanten der C-O-Bindungen bemerkbar, die, wie aus Tab.5. hervorgeht, bei der Re-Verbindung ebenfalls niedriger liegen. Das mit dem $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ isoelektronische Anion $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{5-}$ besitzt nach dem IR-Spektrum C_{2v} -Symmetrie, die CO-Moleküle befinden sich also in cis-Stellung. Theoretisch sind damit $2\nu(\text{C-O})$ -Banden der Rassen A_1 und B_2 sowie $4\nu(\text{C-N})$ -Banden der Rassen $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$ zu erwarten, wobei die X-Achse so durch das Molekül gelegt ist, daß sie mit der Verbindungslinie der beiden zu den CO-Molekülen in cis-Position stehenden CN^- -Gruppen zusammenfällt.

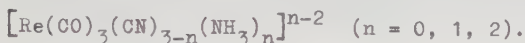
39) H. Behrens und K. Lutz, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

Bis auf die kurzwellige A_1 -Schwingung der beiden zuletzt genannten CN^- -Gruppen konnten alle Banden einwandfrei gefunden werden, ihre Zuordnung erfolgte nach schon früher beschriebenen Prinzipien.^{28,29)} Die drei zu fordernden $\delta(Re-C-O)$ -Deformationsschwingungen ($A_1 + B_1 + B_2$) sind in Tab.6. mit aufgenommen.

Im Vergleich zum $[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$ sind die beiden CO-Banden des $[Re(CO)_2(CN)_4]^{3-}$ erheblich nach kurzen Wellen verschoben, denn die negative Ladung, die die 4 CN^- -Gruppen dem Metall übertragen, werden z.T. durch die positive Ladung des Rheniums kompensiert, so daß $d\pi-p\pi$ -Rückgabebindungen des Metalls zu den CO-Molekülen nur mehr in begrenztem Maße zur Geltung kommen.

Sehr anschaulich geht diese verminderte "dative back-bonding" aus den erheblich größeren Kraftkonstanten der CO-Bindung im $[Re(CO)_2(CN)_4]^{3-}$ -Anion im Vergleich zu denjenigen des entsprechenden $[W(CO)_2(CN)_4]^{4-}$ -Anions hervor.

Tab.2. $\nu(\text{C-O})$ -, $\nu(\text{Re-C})$ -Valenz- und $\delta(\text{Re-C-O})$ -Deformationsschwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs



Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Re-C})$	$\delta(\text{Re-C-O})$	Phase Struktur
$\text{K}_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$	2020st(A_1) 1918sst,b(E)		623s-m 606m 559m(E) - ? (A_1)	fest/ C_{3v} KBr
	2004st(A_1) 1910sst(E)			Lsg.in Aceton
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$	2000st(A_1) 1895sst(E)		628s-m 611m 563m(E) 513ss(A_1)	fest/ KBr
$\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]$	2007st(A_1) 1902sst(E)			Lsg.in pseudo Aceton C_{3v}
			627s-m 606m 556m(E) 522ss(A_1)	fest/ KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]_2$	2007st(A_1) 1895sst(E)		631sch 614m 558m(E) 507ss(A_1)	fest/ KBr
		380s(E)		Nujol pseudo
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$	2017st(A_1) 1910sst,b 1892sch } (E)		636s,sch 623m 548m(E) 516ss(A_1)	fest/ C_{3v} KBr
	2022(A_1) E = 0,3 1928(E) E = 0,84			Lsg.in Ätha- nol

Tab.3. $\nu(\text{C-N})$ -Valenz- und $\delta(\text{Re-C-N})$ -Deformationsschwingungen
(in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_{3-n}(\text{NH}_3)_n]^{n-2}$
($n = 0, 1, 2$).

Verbindung	$\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{Re-C-N})$	Phase	Struktur
$\text{K}_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$	2136ss(A_1) 2109s(E)	470m(E)	fest/ KBr	C_{3v}
	2146ss(A_1) 2116s(E)		Lsg.in Aceton	
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$	2140sch(A_1) 2116s(E)	474s-m(E)	fest/ KBr	
$\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]$	2155ss ν_s 2118s ν_{as}		Lsg.in pseudo Aceton	C_{3v}
		466sch 457m (E)	fest/ KBr	
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]_2$	- ? ν_s 2011s ν_{as}		fest/ KBr	
		480sch 469m } (E)	Nujol	
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$	2120s	465s-m(E)	fest/ KBr	pseudo C_{3v}
	2140 E = 0,395		Lsg.in Äthanol	

Tab.4. NH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_{3-n}(\text{NH}_3)_n]^{n-2}$ ($n = 1, 2$)

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$	Phase
$\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]$	$\left. \begin{matrix} 3375\text{m} \\ 3353\text{m} \end{matrix} \right\} (\text{E})$	3298s(A_1)	1626m(E)	1296m(A_1)	-?(E)	fest/ KBr
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$	3374ss 3345s	3280ss 3245ss	1631m, sch 1620m	1282m 1268s-m	766ss	fest/ KBr
		3090ss-s				

Tab.5. Vergleich der C-O- und C-N-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) sowie der Kraftkonstanten in $\text{mdyn}/\text{\AA}$ der homologen Verbindungen $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ und $\text{K}_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$.

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$	f_{CO}	$f_{\text{CO-CO}}$	f_{CN}	$f_{\text{CN-CN}}$
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$	2014st(A_1) 1937sst(E)	2116ss(A_1) 2092s(E)	15,56	0,41	16,77	0,13
$\text{K}_2[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$	2020st(A_1) 1918sst(E)	2136ss(A_1) 2109s(E)	15,39	0,54	17,08	0,14

Tab.6. Vergleichende Übersicht der C-O-, C-N-Valenz- und der M-C-O-Deformationsschwingungen (in cm^{-1}) (M = W, Re) der isoelektronischen Verbindungen $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{4-}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{3-}$ sowie ihrer Kraftkonstanten der CO-Bindungen in $\text{mdyn}/\text{\AA}$.

Verbindung	cis $\nu(\text{C-O})$	cis $\nu(\text{C-N})$	trans $\nu(\text{C-N})$	$\delta(\text{M-C-O})$	Struktur
$\text{K}_4[\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$	1733st(A_1)	2075sch(A_1)	2170m(A_1)	680s	C_{2v}
	1640sst(B_2)	1998sst(B_2)	2069st(B_1)	660ss	
	$f_{\text{CO}}=11,49$;	$f_{\text{CO-CO}}=0,64$		630m	
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]_3 -$	1871st(A_1)	2090s(A_1)	--- ?(A_1)	640m	C_{2v}
$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]_2$	1797sst(B_2)	2057m(B_2)	2077sch(B_1)	578m	
	$f_{\text{CO}}=13,58$;	$f_{\text{CO-CO}}=0,55$		512ss	

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche müssen unter Ausschluß von Luftsauerstoff bzw. Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Die Umsetzungen in flüss. NH_3 erfolgen in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas von ca. 50 ml Rauminhalt. Das verwendete NH_3 wird einer Stahlflasche entnommen, in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Methanol-Trockeneis in das Einschlußrohr kondensiert, in dem sich die umzusetzenden Substanzen befinden. Dann wird das Reaktionsrohr auf die vorgesehene Versuchstemperatur erwärmt. Bis 60° werden die Reaktionsrohre in stählernen Schutzhülsen in einem Trockenschrank, über 60° in Handautoklaven, mit flüss. NH_3 als Gegendruck, erhitzt.^{2r} Nach beendeter Umsetzung wird das Einschlußrohr mit flüss. Luft abgekühlt; eventuell freigesetzte Gase werden durch Abbrechen der Glasspitze in eine Geißlerpumpe nach Toepler überführt und gasanalytisch untersucht. Danach wird erwärmt, das flüss. NH_3 über ein Hg-Ventil abgedampft und der Rückstand nach den jeweils beschriebenen Methoden aufgearbeitet.

Bemerkungen zur Analyse: Die Verbindungen werden mit konz. H_2SO_4 und Perhydrol aufgeschlossen und Rhenium als Nitronperrhenat $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HReO}_4)^{40)}$ bestimmt. Harnstoff wird aus essigsaurer Lösung mit Xanthidrol als Dixanthylharnstoff $(\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3)^{41)}$ gefällt und ausgewogen. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden durch Mikroelementaranalyse bestimmt.

40) W. Geilmann und A. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. 193, 311 (1930).

41) Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse 701 (1924).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgen in einem graduierten Gefäß mit Pt-Elektroden, das die Einführung der Substanz unter Stickstoffatmosphäre gestattet. Die Widerstandskapazität beträgt $1.000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Messungen werden bei 20° und einer Frequenz von 3000 Hz durchgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des als Lösungsmittel verwendeten Acetons liegt außerhalb des Meßbereichs. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahl-Spektralphotometer aufgenommen; für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Säkulargleichungen wurden, wie schon früher,^{28,29)} nach dem Verfahren von Wilson⁴²⁾ unter Verwendung von F- und G-Matrizen aufgestellt.

42) E.B. Wilson jr., J.C. Decius und P.C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York 1955.

A. Reaktionsweisen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen

I. Darstellung neuer kationischer Rhenium-Kohlenoxid-Komplexe

des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]\text{X}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}; \text{SCN}$)

1. Pentacarbonyl-ammin-rhenium(+I)-thiocyanat

Einwaage: 947 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (2,62 mmol) und
260 mg KSCN (2,7 mmol)

Lösungsmittel: 15 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 20°

Reaktionszeit: 10 Minuten

Gasanalyse: kein Gas

Nach der genannten Reaktionszeit fällt das in flüss. NH_3 schwer lösliche KCl aus. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der farblose Rückstand mit abs. Aceton digeriert. Nach dem Abfiltrieren des schwerlöslichen KCl wird die Lösung mit Äther versetzt, wobei das farblose, H_2O -lösliche $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{SCN}$ ausfällt.

Ausbeute: 750 mg (71,4 % d. Th.)

$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{SCN}$ (401,36)

Ber.: Re 46,39 C 17,95 N 6,98 H 0,75 SCN 14,47

Gef.: Re 46,4 C 18,39 N 7,38 H 0,7 SCN 14,7

Leitfähigkeit in Aceton: $\chi_{20^\circ} = 2,54 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$\nu = 377 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$

$\mu = 96 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$

Zur Ausfällung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ wird eine wäßrig-acetonische Lösung von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{SCN}$ mit einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ versetzt. Nach dem vorsichtigen Abziehen des Acetons im Vakuum kristallisiert farblores $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ aus.



Ber.: Re 28,11 C 52,27 N 2,12 H 3,5

Gef.: Re 28,04 C 52,49 N 2,23 H 3,63

2. Tetracarbonyl-diammin-rhenium(+I)-chlorid

Einwaage: 352 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (0,97 mMol) und 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: mindestens 40 Stunden

Gasanalyse: 21,7 ml (0,97 mMol) CO entspr. 1 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$
(theor. 1,0)

Nach dem Verdampfen des NH_3 wird der farblose kristalline Rückstand mit abs. Aceton auf einer G_3 -Fritte gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

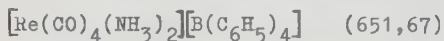
Ausbeute: 335 mg (94 % d. Th.)



Ber.: Re 50,63 C 13,05 N 7,62 H 1,64 Cl 9,64

Gef.: Re 50,24 C 12,9 N 7,87 H 1,84 Cl 9,78

Zur Ausfällung des farblosen $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ wird, wie unter A.I.1. beschrieben, verfahren.



Ber.: Re 28,58 C 51,62 N 4,30 H 4,02

Gef.: Re 28,31 C 51,7 N 4,29 H 4,36

3. Tricarbonyl-triammin-rhenium(+I)-chlorid

a) aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und flüss. NH_3 :

Einwaage: 893 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (2,46 mMol) und 15 ml flüss. NH_3

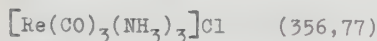
Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 42 Stunden

Gasanalyse: 107 ml (4,78 mMol) entspr. 1,94 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$
(theor. 2,0)

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 bleibt farbloses $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ zurück, das mit abs. Aceton gewaschen wird.

Ausbeute: 808 mg (92 % d. Th.)



Ber.: Re 52,19 C 10,1 N 11,78 H 2,54 Cl 9,94

Gef.: Re 52,1 C 10,06 N 11,69 H 2,47 Cl 10,0

Das farblose $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ wird, wie unter A.I.1. beschrieben, ausgefällt.



Ber.: Re 29,07 C 50,63 N 6,72 H 4,56

Gef.: Re 28,93 C 50,49 N 6,77 H 4,65

b) aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und NH_4Cl :

Einwaage: 396 mg $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0,607 mmol) und 66 mg NH_4Cl (1,23 mmol)

Lösungsmittel: 12 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

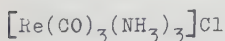
Reaktionszeit: 112 Stunden

Gasanalyse: 67 ml Gesamtvolumen, davon 53,4 ml CO (2,38 mmol) und 13,6 ml H_2 (0,606 mmol) entspr. 3,92 Mol CO/Mol

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 1 Mol H_2/Mol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (theor. 4 Mol CO bzw. 1 Mol H_2)

Das entstandene $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ wird I κ -spektroskopisch und analytisch identifiziert.

Ausbeute: 302 mg (96,5 % d. Th.)



Gef.: Re 52,0 C 9,91 N 11,94 H 2,61 Cl 10,1

c) aus $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und NH_4Cl :

Einwaage: 100 mg (0,3 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und 52 mg NH_4Cl (0,97 mmol)

Lösungsmittel: 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 36 Stunden

Gasanalyse: 19 ml Gesamtvolumen, davon 12,8 ml (0,58 mMol) CO und 6,2 ml (0,28 mMol) H₂ entspr. 1,93 Mol CO/Mol HRe(CO)₅ und 0,93 Mol H₂/Mol HRe(CO)₅ (theor. 2 Mol CO bzw. 1 Mol H₂).

Das entstandene [Re(CO)₃(NH₃)₃]Cl wird neben überschüss. NH₄Cl im IR-Spektrum nachgewiesen.

d) aus [Re(CO)₆]Cl·HCl und flüss. NH₃:

Das für die Umsetzung benötigte [Re(CO)₆]Cl·HCl wird nach Kruck, Höfler und Noack⁸⁾ dargestellt.

Einwaage: 205 mg (0,48 mMol) [Re(CO)₆]Cl·HCl und 10 ml flüss. NH₃

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 69 Stunden

Gasanalyse: 31,3 ml Gesamtvolumen, davon 21 ml (0,9 mMol) CO und 10,3 ml (0,46 mMol) H₂ entspr. 1,88 Mol CO/Mol [Re(CO)₆]Cl·HCl (theor. 2 Mol CO)

Nach dem Abdampfen des NH₃ wird das Verbindungsgemisch von CO(NH₂)₂, NH₄Cl und [Re(CO)₃(NH₃)₃]Cl in H₂O gelöst und daraus CO(NH₂)₂ mit Xanthidrol als Dixanthylharnstoff gefällt.

Gef. 197 mg C₂₇H₂₀N₂O₃ entspr. 28,2 mg (0,47 mMol) CO(NH₂)₂.

Somit verhalten sich [Re(CO)₆]Cl·HCl : CO(NH₂)₂ = 1 : 0,98 (theor. 1:1) und CO(NH₂)₂ : H₂ = 1,02 : 1 (theor. 1:1).

Aus dem Filtrat der Harnstoffällung werden [Re(CO)₃(NH₃)₃]Cl und NH₄Cl mit Na[B(C₆H₅)₄] gefällt und IR-spektroskopisch identifiziert.

4. Umsetzung von [Re(CO)₆]Cl·HCl mit flüss. NH₃

Einwaage: 252 mg (0,59 mMol) [Re(CO)₆]Cl·HCl und 10 ml flüss. NH₃

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 6 Stunden

Gasanalyse: kein Gas

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 bleibt ein orangegefärbtes Öl zurück, aus dem bei Raumtemperatur im Vakuum 185 mg (0,56 mMol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ abdestilliert werden, was einer Ausbeute von 95 % entspricht. Gef. Smp. für $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 13° (theor. $12,5^\circ$). Das im Rückstand befindliche Gemisch von NH_4Cl und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wird in H_2O gelöst und ersteres mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ als $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gefällt. Gef. 378 mg $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ entspr. 60 mg NH_4Cl (1,12 mMol). Das im Filtrat befindliche $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ wird als Dixanthylharnstoff quantitativ bestimmt. Gef. 218 mg $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ entspr. 31,2 mg $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (0,52 mMol). Somit verhalten sich $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 2,15 : 1$ (theor. 2:1) und $\text{HRe}(\text{CO})_5 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1,08 : 1$ (theor. 1:1).

II. Darstellung von Chloro-tricarbonyl-diammin-rhenium

486 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (1,34 mMol) und 10 ml Benzol werden in einem Dickschlußrohr eingefroren. Nach dem Evakuieren werden 100 ml NH_3 -Gas (4,5 mMol) aufkondensiert. Nach 18 Stunden Reaktionszeit bei 60°C lassen sich 59,2 ml CO entspr. 1,97 Mol/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ abpumpen (theor. 2,0). Das Benzol wird dann im Vakuum abdestilliert und der farblose kristalline Rückstand in wenig abs. Aceton gelöst. Durch Zugabe von abs. Äther fällt die Verbindung wieder aus.

Ausbeute: 410 mg (90 % d. Th.)



Ber.: Re 54,81 C 10,60 N 8,25 H 1,78 Cl 10,44

Gef.: Re 54,43 C 10,75 N 7,87 H 1,96 Cl 10,22

Leitfähigkeit in Aceton: $\chi_{20^\circ} = 1,85 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

$$\nu = 171 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

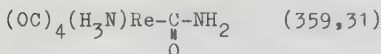
$$\mu = 3,16 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$$

III. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl-tetracarbonyl- ammin-rhenium

1. Darstellung von $(OC)_4(H_3N)Re-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$

553 mg $Re(CO)_5Cl$ (1,52 mmol) werden im Einschlußrohr 1 Stunde mit 10 ml flüss. NH_3 umgesetzt, wobei keine Gasentwicklung auftritt. Der nach dem Abdampfen des NH_3 zurückbleibende farblose Rückstand wird am Hochvakuum von anhaftendem NH_3 befreit und auf einer G_3 -Fritte mit 100-200 ml abs. Äther extrahiert, wobei das schwerlösliche NH_4Cl zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abziehen des Lösungsmittels die Carbamoylverbindung in farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen aus.

Ausbeute: 421 mg (78 % d. Th.)



Ber.: Re 51,82 C 16,71 N 7,8 H 1,4

Gef.: Re 51,6 C 16,86 N 7,92 H 1,25

Leitfähigkeit in Aceton: $\chi_{20} = 0,58 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$

$$V = 148 l \cdot Mol^{-1}$$

$$\mu = 0,86 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$$

2. Umsetzung von $(OC)_4(H_3N)Re-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ mit NH_4Cl

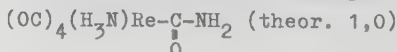
Einwaage: 215 mg $(OC)_4(H_3N)Re-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$ (0,6 mmol) und 50 mg NH_4Cl (0,94 mmol)

Lösungsmittel: 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 65 Stunden

Gasanalyse: 13,2 ml (0,59 mmol) CO entspr. 0,98 Mol/Mol



Im Gemisch mit überschüss. NH_4Cl wird das entstandene

$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ IR-spektroskopisch identifiziert.

Einwaage: 148 mg $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ (0,41 mMol) und 64 mg NH_4Cl
(1,2 mMol)

Lösungsmittel: 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 56 Stunden

Gasanalyse: 18,2 ml (0,81 mMol) CO entspr. 1,97 Mol/Mol

$(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ (theor. 2,0)

Auch hier wird das gebildete $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ neben NH_4Cl

IR-spektroskopisch charakterisiert.

3. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ mit HCl

Wird in eine Suspension von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ in Benzol trockener
HCl eingeleitet, dann fällt sofort ein $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ Gemisch von

$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ und NH_4Cl aus, dessen Trennung wegen ähnlicher
Löslichkeitseigenschaften nicht möglich ist. Die Identifizierung
erfolgt IR-spektroskopisch.

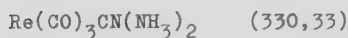
4. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ mit flüssigem NH_3 bei 120°

Siehe experimenteller Teil B.I.1.

5. Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüssigem NH_3

In einer Reihe von Versuchen hat sich gezeigt, daß die Umsetzung
von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit flüss. NH_3 bei 120° , je nach Reaktionsdauer, zu
unterschiedlichen Ergebnissen führt. In Übereinstimmung stehen je-
doch bei allen Reaktionen die entwickelten Gasmengen, da stets ge-
nau 2 Mol CO/Mol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und mindestens 1 Mol H_2 /Mol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

freigesetzt werden. Neben geringen acetonunlöslichen Produkten, die aufgrund von IR-Spektren Rhenium(+I)-tricarboxyl-triammin-Komplexe mit noch nicht geklärten anionischen Resten darstellen, bildet sich in der Hauptsache acetonlösliches $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ neben $\text{Re}(\text{CO})_3\text{OCN}(\text{NH}_3)_2$. Die beiden Verbindungen werden IR-spektroskopisch identifiziert. Die Analysenwerte des Verbindungsgemisches entsprechen denen des reinen $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$, was bei dem geringen Unterschied der Molekulargewichte (330,33 und 346,33) von $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_3\text{OCN}(\text{NH}_3)_2$ zu erwarten ist.



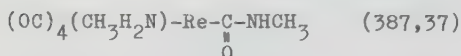
Ber.: Re 56,37 C 14,54 N 12,72 H 1,84

Gef.: Re 56,1 C 14,88 N 12,7 H 2,03

IV. Darstellung und Eigenschaften von N-Methylcarbamoyl-

tetracarboxyl-methylamin-rhenium

525 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (1,45 mmol) werden mit 5 ml Methylamin 1 Stunde bei 50° zur Reaktion gebracht, wobei kein CO freigesetzt wird. Das kristalline Verbindungsgemisch wird, wie unter A.III.1. beschrieben, mit abs. Äther gewaschen, wobei die Carbamoylverbindung in Lösung geht. Das zurückbleibende $[\text{NH}_3\text{CH}_3]\text{Cl}$ wird IR-spektroskopisch erkannt. Aus dem Ätherfiltrat fallen beim Einengen farblose Kristalle aus. Ausbeute: 312 mg (55,8 % d. Th.)



Ber.: Re 48,07 C 21,7 N 7,23 H 2,34

Gef.: Re 48,02 C 22,03 N 7,09 H 2,78

Leitfähigkeit in Aceton: $\chi_{20^\circ} = 0,56 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

$$V = 214 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 1,2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$$

B. Über neue Cyanocarbonylrhenium(+I)-Verbindungen und ihre

NH₃-Derivate

I. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyanocarbonyl-rhenium(+I)-

Verbindungen und ihrer NH₃-Derivate

1. Cyano-tricarbonyl-diammin-rhenium

Einwaage: 677 mg Re(CO)₅Cl (1,87 mMol) und 122 mg KCN (1,87 mMol)

Lösungsmittel: 15 ml flüss. NH₃

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 48 Stunden

Gasanalyse: 83 ml CO entspr. 1,98 Mol/Mol Re(CO)₅Cl (theor. 2,00)

Nach dem Abdampfen des NH₃ wird mit abs. Aceton aufgenommen, durch

eine G₄-Fritte filtriert und das farblose Filtrat mit etwas H₂C

Versetzt. Beim langsamen Abziehen des Acetons fallen aus der mil-

chig-trüben Lösung allmählich farblose Kristalle von Re(CO)₃CN(NH₃)₂

aus. Ausbeute: 370 mg (60 % d. Th.)

Re(CO)₃CN(NH₃)₂ (330,33)

Ber.: Re 56,37 C 14,54 N 12,72 H 1,84

Gef.: Re 56,5 C 14,83 N 12,1 H 2,41

Leitfähigkeit in Aceton: $\chi_{20}^0 = 0,845 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$V = 641 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$

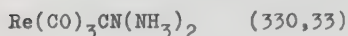
$\mu = 5,42 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$

Zur gleichen Verbindung gelangt man auch durch 4-tägiges Erhitzen

von 251 mg (OC)₄(H₃N)Re-C(=O)-NH₂ (0,7 mMol) in flüss. NH₃ auf 120°,

wobei 15,9 ml CO entspr. 1,01 Mol/Mol (OC)₄(H₃N)Re-C(=O)-NH₂ (theor. 1,0) freigesetzt werden.

Die nach dem Abdampfen des NH_3 zurückbleibende Verbindung ist ziemlich rein, kann jedoch zur weiteren Reinigung in abs. Aceton gelöst und daraus mit abs. Äther wieder ausgefällt werden. Das bei der Reaktion gebildete H_2O konnte qualitativ mit Bleitetraacetat nachgewiesen werden.



Gef.: Re 56,24 C 14,36 N 12,67 H 2,13

2. Kalium-dicyano-tricarbonyl-ammin-rhenat(+I)

Einwaage: 636 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (1,76 mMol) und 143 mg KCN (2,2 mMol)

Lösungsmittel: 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 120°

Reaktionszeit: 2 Tage

Gasanalyse: 79 ml CO entspr. 2,0 Mol/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (theor. 2,0)

Die weitere Aufarbeitung erfolgt zweckmäßig wie unter B.I.1. beschrieben. Das farblose Filtrat wird jedoch in diesem Falle bis zur öligen Konsistenz eingengt. Dann wird es vorsichtig mit abs. Äther versetzt. Der gebildete Niederschlag wird auf einer G_4 -Fritte gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

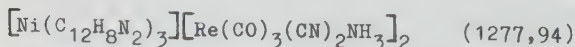
Ausbeute: 595 mg (90 % d. Th.)



Ber.: K 10,33 Re 49,21 C 15,86 N 11,11 H 0,8

Gef.: K 10,15 Re 48,7 C 15,64 N 11,07 H 0,73

Zur Ausfällung von $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]_2$ wird eine Lösung von $\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]$ in Aceton mit einer wäßrigen Lösung von $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_2\text{NH}_3]_2$ aus.



Ber.: Ni 4,59 Re 29,14 C 43,23 N 13,16 H 2,37

Gef.: Ni 4,37 Re 28,9 C 43,08 N 13,24 H 2,39

3. Dikalium-tricyano-tricarbonyl-rhenat(+I)

Einwaage: 366 mg $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (1,01 mMol) und 197 mg KCN (3,03 mMol)

Lösungsmittel: 20 ml abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Reaktionszeit: 3 Tage

Gasanalyse: 46,4 ml CO entspr. 2,05 Mol/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (theor. 2,0

Nach dem Abfiltrieren des schwerlöslichen KCl wird das Filtrat eingeeengt und die farblose Verbindung durch Zugabe von abs. Äther ausgefällt.

Ausbeute: 366 mg (85 % d. Th.)

$\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ (426,49)

Ber.: K 18,34 Re 43,66 C 16,9 N 9,86

Gef.: K 18,15 Re 43,42 C 16,55 N 10,03

In gleicher Weise, wie unter B.I.2. beschrieben, läßt sich das Anion $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^{2-}$ als rosafarbenes $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ ausfällen. Beim Trocknen im Hochvakuum färbt sich der Niederschlag gelb.

$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ (947,63)

Ber.: Ni 6,2 Re 19,65 C 53,23 N 13,3 H 2,56

Gef.: Ni 6,04 Re 19,35 C 52,87 N 13,43 H 2,66

4. Trikalium-tetracyano-dicarbonyl-rhenat(+I)

Einwaage: 1,247 g $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{DP})_2]\text{Cl}$ (DP = $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$) (1,89 mMol) und 550 mg KCN (8,46 mMol)

Lösungsmittel: 20 ml abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Reaktionstemperatur: 200°

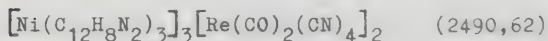
Reaktionszeit: 15 Stunden

Gasanalyse: kein Gas

Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit Benzol gewaschen, um das freigesetzte Diphosphin zu entfernen.

Aus dem vorliegenden Salzgemisch von $K_3[Re(CO)_2(CN)_4]$, KCl und überschüss. KCN läßt sich der Komplex nicht rein isolieren, da die Löslichkeitseigenschaften dieser Verbindungen in sämtlichen Lösungsmitteln gleich sind. Nach dem Aufnehmen in H_2O und anschließendem Abfiltrieren von gebildeten Verunreinigungen wird das $[Re(CO)_2(CN)_4]^{3-}$ -Anion mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$ als orangefarbenes, nadelförmiges $[Ni(phen)_3]_3[Re(CO)_2(CN)_4]_2$ ausgefällt, dessen Farbe im Hochvakuum und besonders beim Behandeln mit abs. Aceton nach braun-violett umschlägt.

Ausbeute: 1150 mg (48,6 % d. Th.)

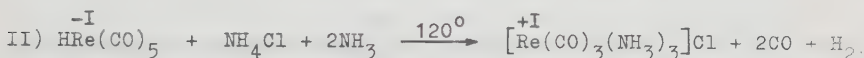


Ber.: Ni 7,07 Re 14,95 C 57,87 N 14,63 H 2,91

Gef.: Ni 6,84 Re 15,31 C 57,83 N 14,49 H 2,79

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im ersten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß sich $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit Ammonosäuren (NH_4Cl) in flüssigem NH_3 bei 120° zum ionogenen, sehr beständigen $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ umsetzen,



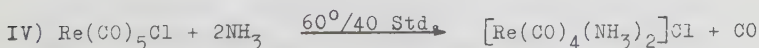
wobei im ersteren Fall, entsprechend der Oxydation von $\text{Re}(\text{O})$ zu $\text{Re}(+\text{I})$, 1/2 Mol, im zweiten Fall, im Sinne des Übergangs von $\text{Re}(-\text{I})$ zu $\text{Re}(+\text{I})$, 1 Mol $\text{H}_2/\text{g-Atom Re}$ eliminiert wird.

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$ entsteht auch, wenn $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl}$ bei der gleichen Temperatur mit flüssigem NH_3 zur Reaktion gebracht wird. Allerdings führt die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ nicht direkt zum $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$; vielmehr erfolgt unter gleichzeitiger Bildung von $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ zunächst Reduktion zum Carbonylhydrid $\text{HRe}(\text{CO})_5$,

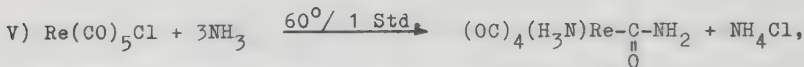
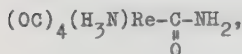


das dann mit dem gleichzeitig gebildeten NH_4Cl nach Gl. II) weiterreagiert.

Während $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei 60° und längeren Reaktionszeiten gemäß:

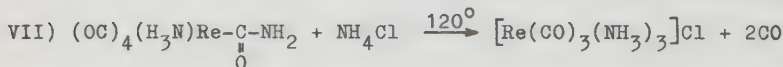
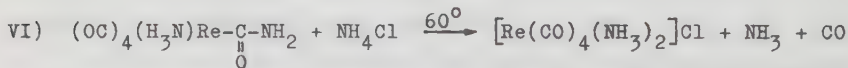


unter Eliminierung von 1 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ zum kationischen Tetracarbonylkomplex $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ reagiert, erfolgt dagegen nach kurzer Versuchsduer keine CO-Substitution, sondern Bildung der farblosen, diamagnetischen Carbamoylverbindung

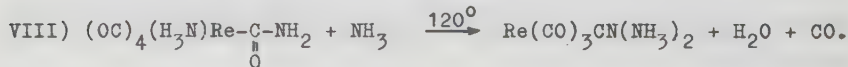


die sich infolge ihrer Löslichkeit in Äther vom gleichzeitig gebildeten NH_4Cl abtrennen und IR-spektroskopisch eindeutig identifizieren läßt.

Die Carbamoylverbindung, deren Bildungsmechanismus beschrieben wird, setzt sich mit Ammonosäuren in flüssigem NH_3 , je nach Temperaturbedingungen, unter CO-Abgabe zu den kationischen Tetra- bzw. Tricarbonylkomplexen $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ um:



Bei Abwesenheit von Ammonosäuren wird dagegen in flüssigem NH_3 bei 120° unter CO-Entwicklung und Abspaltung von H_2O Cyano-tricarbonyldiammin-rhenium $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}(\text{NH}_3)_2$ gebildet:



In der gleichen Weise läßt sich auch die N-Methylcarbamoylverbindung $(\text{OC})_4(\text{CH}_3\text{H}_2\text{N})\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHCH}_3$ aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und Methylamin zugänglich machen.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wird die Darstellung der Cyano-carbonylrhenate(+I) $K[Re(CO)_3(CN)_2NH_3]$ und $K_2[Re(CO)_3(CN)_3]$ aus $Re(CO)_5Cl$ und KCN unter verschiedenen Reaktionsbedingungen beschrieben. Die Tetracyano-dicarbonyl-Verbindung $K_3[Re(CO)_2(CN)_4]$ entsteht dagegen bei der Umsetzung von $[Re(CO)_2(DP)_2]Cl$

($DP = Ph_3P-CH_2-CH_2-PPh_3$) mit KCN in absolutem Äthanol.

Die Strukturen der diamagnetischen, farblosen und sehr gut H_2O -löslichen Cyanocarbonylkomplexe werden anhand ihrer IR-Spektren und Kraftkonstanten diskutiert.

L e b e n s l a u f

Peter P ä ß l e r ,

geboren am 30. Mai 1940 in Stollberg/Sachsen

als Sohn des Gastwirtes Helmut Päßler und

seiner Ehefrau Rosa-Gertrud, geb. Franosch.

Seit Dezember 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1946 - 1954 Grundschule in Karl-Marx-Stadt

1954 - 1958 Friedrich-Engels-Oberschule in Karl-Marx-Stadt

1958 - 1959 Jakob-Grimm-Schule, Gymnasium Rotenburg/Fulda

Reifezeugnis dieser Schule vom 24. März 1959

Seit dem Sommersemester 1959 Studium der Chemie an der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 30. November 1962

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. September 1965

Diplomarbeit vom Dezember 1964 - Juli 1965

"Über die Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit flüssigem NH_3 bei höheren Temperaturen"

Vom 1. Dezember 1964 bis 30. September 1967 studentische

bzw. wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Oktober 1967

Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am

Institut für Anorganische Chemie der Universität

Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
